Ueber die

Einwirkung von Jod

auf die

Silbersalze zweibasischer Säuren aus der Fettreihe.

II. Theil: Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Oxalsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Fumar- und Maleïnsäure und der Weinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät der Universität Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Julius Gaier

aus Mosbach

im Jahre 1881.

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.

Ueber die

Einwirkung von Jod

auf die

Silbersalze zweibasischer Säuren aus der Fettreihe.

II. Theil: Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Oxalsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Fumar- und Maleïnsäure und der Weinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät der Universität

Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Julius Gaier

aus Mosbach

im Jahre 1881.

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0144

Zu den interessantesten chemischen Prozessen gehören unzweifelhaft die elektrolytischen. Ihrem für die theoretische Chemie hohen Werthe entsprechend, haben dieselben auch schon seit Jahren ein umfangreiches Material zu spannenden Untersuchungen abgegeben, und sie thun dies jetzt noch. Besonders waren es Säuren und Salze, welche, bezüglich ihres Verhaltens in wässeriger Lösung gegen den elektrischen Strom beobachtet, Erscheinungen von unschätzbarem Werthe für die Ansichten über die chemische Constitution lieferten.

Wird normale Zersetzung wässeriger Lösungen organischer Säuren oder deren Salze, die von bestimmten Versuchsbedingungen (niedrige Temperatur, concentrirte Lösung des Alkalisalzes, mässige Stromstärke, geringe Entfernung der Elektroden von einander bei grosser Oberfläche*) abhängig ist, vorausgesetzt, so ist der Mechanismus der Reaction im Allgemeinen bekanntlich folgender: das basische Element, resp. der dadurch vertretbare Wasserstoff, sammelt sich am negativen, der ungesättigte Rest des Moleküls am positiven Pol an.

Dieser Rest zerfällt in Anhydrid und Sauerstoff. Letzterer oxydirt die Gruppe $\begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix} > O$ des Anhydrids zu zwei Molekülen Kohlensäure (»charakteristische Reaction« Bourgoin's), während der bei einbasischen

*) Vgl. Untersuch. Kolbe's Jahresbericht der Chemie 1867, 380.

Säuren aus zwei, bei zweibasischen aus einem Molekül bleibende weitere Rest eine gleichfalls am positiven Pol sich anhäufende gesättigte oder ungesättigte Verbindung bildet. (Ausnahme: Ameisensäure, bei welcher nie freier Wasserstoff, der nach obiger Schablone entstehen müsste, am positiven Pol auftritt, sondern freie Säure neben Kohlensäure.)

Es bilden daher, wie die Versuche beweisen:

Ameisensäure: freie Säure.

Essigsäure: Aethan.

Oxalsäure: Nichts.

Bernsteinsäure: Aethylen.

Aepfelsäure: Aethylaldehyd.

Fumar- und Maleïnsäure: Acetylen.

Weinsäure: Essigsäure u. s. w.

Einhaltung anderer Bedingungen*) als der oben erwähnten hat das Erscheinen abnormaler Producte zur Folge, deren Entstehung aber leicht durch die Annahme zu erklären ist, dass ein Theil der durch die zweite Phase des Prozesses entstandenen Anhydrid-

---

*) Bourgoin. Ann. Chem. Phys. [4] XIV, 157.
Jahresbericht der Chemie 1867, 380.
Vgl. auch: Kolbe. Jahresb. d. Chem. 1847/48, 558 (Valeriansäure).
Jahresb. d. Chem. 1849, 335 / Ann. Chem. Pharm. LXIX, 279 (Essigsaures Kali).
Jahresb. d. Chem. 1860, 245 (Bernsteinsäure).
Ann. Chem. Pharm. CXIII, 244 (Bernsteinsäure).
Kekulé. Jahresb. d. Chem. 1864, 374 / Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 79 (Bernsteinsäure).
Jahresb. d. Chem. 1864, 389 / Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 79 (Fumar- u. Maleïns. Monobrommaleïns.).
Ferner: A. Brester. Jahresb. d. Chem. 1866, 86 (Elektrolyse der fetten Säuren, d. Weinsäure, Benzoësäure, Zimmtsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure, des Zuckers etc.)

moleküle sich der Oxydation entziehe, und der folglich disponible Sauerstoff eine gewisse Menge der neben Kohlensäure gebildeten Kohlenwasserstoffe u. dgl. weiter verbrenne. Man erhält demnach freie Säure bei der Elektrolyse durch Verbindung dieses nicht oxydirten Anhydrids mit Wasser.

Dadurch, dass bei gewöhnlichen Bedingungen der abnormale Prozess neben dem normalen einhergeht, ausserdem oft freier Sauerstoff beim Auftreten schwer oxydirbarer Körper im Verlauf der Reaction sich zeigt, entstehen viele Producte, unter andern auch Kohlenoxyd, welche momentan die Zersetzung als eine sehr complicirte erscheinen lassen.

Zur Vermeidung der störenden Rolle, welche das Wasser bei der Elektrolyse spielt, insofern es mit Producten derselben Verbindungen eingeht, schien es von Interesse zu sein, den elektrolytischen Vorgang auf andere Weise nachzuahmen. Gelang es, aus den Silbersalzen das Silber auf passende Weise zu entfernen, so blieben ungesättigte Reste, welche mit den bei der Elektrolyse primär am positiven Pol entstehenden identisch wären. Am geeignetsten schien hierfür Jod zu sein, wie aus dessen Verhalten bei organischen Umsetzungen u. dgl. sich schliessen liess. Im Vergleich zu seinen verwandten Elementen Chlor und Brom hat Jod eine sehr geringe Verwandtschaft zu Wasserstoff, bildet fast nie direct Substitutionsproducte*), manche seiner Verbindungen zersetzen sich umgemein leicht unter Abscheidung desselben. Ein vergleichendes Beispiel für das in eben angedeuteter Weise verschiedene Verhalten obiger drei Elemente geben deren einfachste Verbindungen, die mit Wasserstoff ab. (Chlorwasserstoff — sehr constante Verbindung, Jod-

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 222.

wasserstoff — leicht zersetzbar.) Nach Kekulé müsste demnach auch bei verwickelteren Prozessen Jod eine dem Chlor vollständig entgegengesetzte Rolle spielen, wie seine Versuche auch beweisen, von denen besonders die Zersetzungen von Jodverbindungen durch Jodwasserstoff unter Jodabscheidung charakteristisch sind. (Jodessigsäure + Jodwasserstoff = Essigsäure + Jod.) Jodsubstitutionsproducte können also nie entstehen durch directe Einwirkung von Jod auf organische Säuren, wohl wäre aber die Bildung solcher theoretisch möglich, wenn der Wasserstoff, welcher durch Jod ersetzt werden soll, durch oxydirende Mittel entfernt würde. In der That sind solche zu erhalten bei Gegenwart von Jodsäure, welche als sauerstofflieferndes Agens wirkt.*) [Bildung von Jodsalicylsäuren aus Jod und Salicylsäure wird erst bewirkt durch Behandlung des Gemisches mit kohlensaurem Natron (Bildung von jodsaurem Natron) und Fällen mit Salzsäure.]

Chlor und Brom wirken im Allgemeinen auf trockene organische Substanzen substituirend ein.**)

Nach den angeführten Eigenschaften zu schliessen, ist Jod geeigneter zur Entfernung des Silbers aus dessen Salzen und Isolirung des Säurerestes, als Chlor und Brom. Bildung von Jodsubstitutionsproducten ist nicht ausgeschlossen bei Anwendung von mehr Jod als nöthig ist, um das Silber zu entfernen, um so mehr als Sauerstoff vorhanden wäre (Zerfall des Restes in Anhydrid und Sauerstoff), welcher, wie oben angeführt, Bedingung ist. Auch die Entstehung von Schützenberger's Essigsaurem Jod***) ähnlichen Verbindungen der zweibasischen

*) Kekulé. Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 224.
Kolbe u. Lautemann. Ann. Chem. Pharm. CXV, 157.

**) Kekulé. Ann. Chem. Pharm. CXVII, 120.

***) Ann. Chem. Pharm. CXX, 113.

Säuren wäre nicht undenkbar. Forschungen neuester Zeit lassen zwar die Existenz solcher eigenthümlich constituirter Körper wieder zweifelhaft erscheinen. Beides scheint nicht stattzuhaben; wenigstens konnten nie mit Sicherheit Substitutionsproducte nachgewiesen werden (vgl. äpfelsaures Silber S. 19).

Von Untersuchungen, welche mit den vorliegenden eine gewisse Aehnlichkeit haben, sind anzuführen:

Die Einwirkung von Brom

auf essigsaures Silber*) [Bildung von Ag Br, CO_2 und CH_3 Br (?)],

auf oxalsaures Silber.**) Producte: AgBr und CO_2,

auf bernsteinsaures Silber***) (freie Bernsteinsäure, zugleich starker Geruch nach Buttersäure und Aethylenbromid),

auf benzoësaures Silber**),

ferner von Jodcyan auf essigsaures Silber†) (Bildung von essigsaurem Cyan).

Die Einwirkung von Chlor

auf salpetersaures Silber (Sainte-Claire-Deville):

$$Ag\,NO_3 + Cl_2 = Ag\,Cl + NO_2\,Cl + O$$
$$Ag\,NO_3 + NO_2\,Cl = Ag\,Cl + N_2\,O_5$$

von Jod auf salpetersaures Silber [Weltzien††)].

NO_2 .	O	Ag		J
NO_2 .	O	Ag	+	J
NO_2 .	O	Ag		J

*) A. Borodine. Jahresber. d. Chem. 1861, 439.

**) Bunge. Ann. Chem. Pharm. Suppbd. VII, 123.

***) Siehe **). Ferner
Kekulé. Ann. Chem. Pharm. CXVII, 120.
Vgl. auch Bunge, Zeitschr. Chemie 1869, 342.

†) Schützenberger. Jahresber. der Chemie 1861, 349.

††) Ann. Chem. Pharm. XCV, 222.
Vgl. auch XCI, 43.

Die Versuche Weltziens, durch Einwirkung von Jod auf essigsaures und benzoësaures Silber Säureanhydride darzustellen, gaben nicht die gewünschten Resultate; es bildete sich freie Säure, ähnlich wie bei der Elektrolyse des ameisensauren Kalis.*)

Verliefe die Reaction bei der Elektrolyse der Essigsäure ähnlich, so könnte neben freier Säure und Kohlensäure das hypothetische Methylen sich bilden, was nach Kolbe's**) von Bourgoin***) später bestätigten Beobachtungen nicht stattfindet.

Zur Feststellung, ob bei der Elektrolyse und bei der Einwirkung von Jod auf Silberacetat, die beide Essigsäure†) liefern, auch gleiche Reactionsverhältnisse herrschen, studirte K. Birnbaum††) letztere Umsetzung näher.

Als Producte traten auf:

Jodsilber, Essigsäuremethyläther, Essigsäure, Kohlensäure, Acetylen und Wasserstoff.

Auch bei Vermeidung eines Ueberschusses von Jod entzog sich trotzdem ein Theil desselben seiner Aufgabe, das Silber zu entfernen; der Rückstand war in diesem Falle graugelb und enthielt Kohle neben freiem Silber. Dieselbe Erscheinung zeigte sich bei heftiger Zersetzung. In der nämlichen Abhandlung ist auch das Verhalten von Silberacetat in der Wärme†††) sowie gegen Jod und Wasser mitgetheilt.

---

*) Bourgoin. Compt. rend. LXV, 892 u. 998.
Bull. soc. Chim. VIII, 74.

**) Jahresber. d. Chem. 1849, 335; Ann. Chem. Pharm. LXIX, 279 und Jahresber. d. Chem. 1871, 549. J. pr. Ch. [2]. 4. 46.

***) Jahresber. d. Chem. 1867, 380; Ann. Chim. Phys. [4] XIV, 157.

†) Ansichten Weltziens über die Zersetzungsweise von Silberacetat durch Jod: Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 2. Jahrg. 335.

††) Ann. Chem. Pharm. CLII, 111.

†††) Vgl. auch: Chenevix. Gmelins Hdbch. 4. Aufl. IV, 662.

Das Auftreten der erwähnten Producte erklärt sich durch die Annahme, dass mehrere Reactionen neben einander verlaufen, welche auch durch volumetrische Bestimmungen und Titration der Säure Unterstützung findet.

I. $2\,CH_3\,.\,COO - = CH_3\,.\,COOCH_3 + CO_2$.

II. a. $2\,CH_3\,.\,COO - = CH_3\,.\,COOH + CO_2 + CH_2$

b. $2\,CH_2 \quad = C_2H_2 + H_2$.

Nach anderer Auffassung könnte Methylacetat auch als Zersetzungsproduct von essigsaurem Jod, die Essigsäure als Oxydationsproduct von gebildetem Anhydrid (neben CO_2 und CH_2) betrachtet werden.

Bei sämmtlichen in Folgendem und im ersten Theil der Untersuchung (Jod und malonsaures Silber) beschriebenen Versuchen*) wurden aus zweibasischen Säuren Producte erhalten, welche nicht allein zeigen, dass die Zersetzung der Silbersalze dieser Säuren durch Jod nach einer Art verläuft, sondern auch zu dem Schlusse berechtigen, dass eine gewisse Analogie mit dem elektrolytischen Prozesse herrscht. Die Muttersäure wird immer, wenn auch nicht direct als solche, regenerirt; dieselbe ist meistens gefärbt, wahrscheinlich durch der Diweinsäure ähnliche Anhydrosäuren, wie die variirenden Resultate der Titration (geringere oder stärkere Umsetzung mit Wasser), die Färbung etc. zu bestätigen scheinen.

Dass der Prozess nach einer Gleichung vor sich geht, zeigen die bei verschiedenen Versuchen erhaltenen gleichen Mengen Kohlenoxyd, welches Gas neben Kohlensäure und Jodsilber die andern Reactionsproducte bildet.

*) Dieselben wurden in meiner Abhandlung zur Erlangung des Diploms des grossherzoglichen Polytechnikums in Karlsruhe auf dem Gebiet der Naturwissenschaften niedergelegt.

Die Kohlenoxydbestimmung gab die Basis für die Aufstellung der Reactionsgleichungen ab.

Die Bestimmung der Kohlensäure sowie die Titration der Säure sind, bei ersterer wegen experimenteller Schwierigkeiten, bei letzterer wegen der, wie erwähnt, variirenden Resultate, erst in zweiter Linie bei Construction der Gleichung zu berücksichtigen.

Hiernach geht die Zersetzung wohl in folgender Weise vor sich:

1. Je ein Molekül Jod entfernt aus je einem Molekül Silbersalz das Silber unter Bildung von Jodsilber; es bleiben ungesättigte Reste, identisch mit den am positiven Pol bei der Elektrolyse der Säuren oder Alkalisalze in wässeriger Lösung entstehenden.

2. Diese Reste zerfallen in Anhydrid und Sauerstoff.

3. Ein oder mehrere Anhydridmoleküle werden durch eine bestimmte Menge dieses Sauerstoffs zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser verbrannt.

4. Das Wasser scheint nicht frei zu werden, sondern mit Anhydrid Säure (in einigen Fällen Anhydrosäure (?) zu bilden).

Das einfachste Beispiel kann die Zersetzung des fumar- und maleïnsauren Silbers abgeben, welche weiter unten (S. 24) durch Gleichungen (auch nach Analogie der Elektrolyse modificirt) erläutert ist. Die Umsetzung der andern Silbersalze mit Jod konnte nach der Kohlenoxydbestimmung nicht durch eine ähnliche einfache Gleichung wiedergegeben werden; der Prozess ist in diesen Fällen complicirter.

Die Ausführung der quantitativen Kohlenoxydbestimmungen geschah in Röhren, welche das Silbersalz, mit einem kleinen Ueberschusse der Jodmenge, die zur Bildung von zwei Molekülen Jodsilber nöthig wäre, und trockenem Sande gemischt, enthielten.

Nachdem der Apparat mit Kohlensäure gefüllt war, wurde die Reaction durch Erwärmen eingeleitet und das sich entwickelnde Gas über Natronlauge aufgefangen. Nach Beendigung derselben führte ein weiterer Kohlensäurestrom die letzten Reste der gasförmigen Zersetzungsproducte in die Messröhre über. Zusatz von Sand, sowie Umwickeln der das Gemisch enthaltenden Glasröhre mit Drahtnetz vermitteln stetigere Zersetzung.

Die Silbersalze wurden analysirt (Silberbestimmung) und wurde deren Gehalt an chemisch reiner Substanz bei den quantitativen Bestimmungen in Rechnung gezogen.

Bei gewöhnlicher Temperatur scheint Jod auf die Silbersalze nicht, oder nur in geringem Grade einzuwirken.

Auch bei längerem Durchleiten von Kohlensäure gelang es nicht, die Luft vollständig zu entfernen. Es haben daher die absorptiometrisch bestimmten Kohlenoxydmengen (durch »Absorpt.« bezeichnet) vor den andern den Vorzug.

Zur Kohlensäurebestimmung passirte das aus einer neuen Menge Silbersalz entstandene Gas, nachdem es auf zweckmässige Weise von Jod und Feuchtigkeit befreit war, einen Liebig'schen Kaliapparat. Nach Beendigung der Zersetzung wurde ein Aspirator in Thätigkeit gesetzt, durch dessen Wirkung sämmtliche Kohlensäure zur Absorption gebracht werden sollte.

Vor Schilderung des Verlaufs der Reactionen bei Einwirkung von Jod auf die einzelnen Silbersalze der Oxalsäure, Bernsteinsäure u. s. w. möge hier kurz der Resultate, welche die Zersetzung von malonsaurem Silber durch Jod lieferte,

erwähnt werden. Die Details finden sich in der oben angeführten andern Abhandlung.

Malonsaures Silber entwickelt, mit Jod stark erhitzt, ein scharf riechendes Destillat, aller Wahrscheinlichkeit nach aus einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Glyoxylsäure bestehend, das als Zersetzungsproduct einer zuerst gebildeten Substanz zu betrachten ist, welche manche der Malonsäure ähnliche Eigenschaften besitzt. Lässt man die Reaction unter 132° (Schmelz- und Zersetzungspunkt der Malonsäure) vor sich gehen, so resultirt durch Ausziehen des jodfreien Rückstandes mit Aether ein gelber, in dicken Schichten rothbrauner Syrup; ein daraus erhaltenes, in Wasser schwer lösliches Baryumsalz ergab einen dem dimalonsauren Baryum entsprechenden Baryumgehalt. Die Kohlenoxydbestimmung führt zu der Gleichung:

$$19\ CH_2\begin{cases}COO-\\COO-\end{cases} = 14\ CH_2\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + 14\ CO_2 + CO + 5\ H_2O.$$

Bei der Annahme, die 5 Mol. Wasser bildeten mit 10 Mol. Anhydrid Anhydrosäure, würde der Syrup zusammengesetzt sein aus 5 Mol. Anhydrosäure und 4 Mol. Anhydrid, das oben erwähnte, scharf riechende Destillat dieses Syrups wäre ein Gemisch von 5 Mol. Essigsäureanhydrid mit 2 Mol. Glyoxylsäure (unter der Voraussetzung, dass Dimalonsäure sich beim Erhitzen analog der Malonsäure zersetzt, und dass Malonsäureanhydrid bei der trockenen Destillation in Glyoxylsäure und einen weitern unwesentlichen Rest zerfällt). Die Analyse des Baryumsalzes des Destillats unterstützt indirect obige Hypothese der Umsetzung des Wassers, welches nach der Gleichung entsteht, mit Anhydrid.

Einwirkung von Jod auf oxalsaures Silber.

Man erhält das Silbersalz als weissen, käsigen, allem Anschein nach amorphen*) Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft.

Die Zersetzung mit Jod in dem oben (S. 11) beschriebenen Apparat geht in folgender Weise vor sich:

Wird langsam erhitzt, so tritt bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ohne irgend welche Verpuffung unter regelmässiger Gasentwickelung Zersetzung ein. Das Gemisch in der Röhre wird allmälig schön gelb. Kalilauge absorbirt das Gas vollständig. Der Auszug des gelben Rückstandes mit Ammoniak oder verdünnter Salpetersäure gibt mit Salzsäure keinen Niederschlag; der wässerige Auszug reagirt, wie vorauszusehen, neutral. Bildung von jodsaurem Silber oder metallischem Silber findet also nicht statt.

Die Reaction verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} COO\,Ag \\ | \\ COO\,Ag \end{matrix} + 2\,J = 2\,Ag\,J + 2\,CO_2.$$

Wendet man eine zu geringe Sandmenge an, so tritt, auch beim Erhitzen mit Drahtnetz, sehr leicht plötzliche heftige Gasentwickelung ein. In diesem Falle sublimirte viel Jod, der Rückstand war stellenweise dunkel gefärbt und enthielt freies Silber. In der Absorptionsröhre befand sich etwas unabsorbirtes Gas, mit blauer Flamme brennbar (Kohlenoxyd).

*) Krystallinisch nach Jahresber. d. Chemie 1857, 294.

Einwirkung von Jod auf bernsteinsaures Silber.

Bernsteinsaures Silber ist amorph. Beim Erhitzen für sich geht seine Zersetzung ohne Verpuffung vor sich unter Entwickelung des bekannten zum Husten reizenden Geruches erhitzter Bernsteinsäure; das Silber bleibt als körnige, nicht metallisch glänzende Masse in schön weissem Zustande zurück, während die sublimirende Substanz sich als weisse Krystallmasse absetzt. Eigenthümlich ist eine Erscheinung, welche ich bei sämmtlichen andern Silbersalzen, die meine Arbeit behandelt, nicht beobachtete: Jodkaliumstärkepapier wird nämlich in den Zersetzungsgasen dieses Silbersalzes stark gebläut; es tritt also Ozon auf. Möglich ist, dass auch bei andern Silbersalzen freier Sauerstoff entsteht, dass aber das sich bildende Ozon durch die bei der Heftigkeit der Reaction bewirkte starke Temperaturerhöhung zerstört wird.

Das bei den verschiedenen Versuchen angewandte Silbersalz enthielt 64.34, 64.5, 65.03 % Ag. (berechnet 65.06 % Ag.).

Bei Zusatz von wenig Sand zu dem Gemisch von Silbersalz und Jod ging, wenn nur das eine Ende der Röhre erhitzt wurde, die Reaction ruckweise vor sich, bis etwa zur Hälfte derselben fortschreitend. Im Allgemeinen kann bei richtiger Mischung auch bei Anwendung der directen Flamme eine langsame, stetige Gasentwicklung erzielt werden. Die Zersetzungstemperatur scheint höher zu liegen als bei Einwirkung von Jod auf malonsaures Silber (I. Theil der Abhandlung).

Der Rückstand in der Röhre ist gewöhnlich durchgehends schön gelb und alles Silber in Jodsilber übergeführt. Nach der Beendigung der Reaction

haben sich an der Glasröhre schöne Krystallblumen oder Nadeln abgesetzt.

Analyse des Silbersalzes der bei der Reaction erhaltenen Säure:

0,8263 gr Silbersalz gaben 0,5358 gr Silber = 64,84 % Ag (bernsteinsaures Silber enthält 65 % Ag).

Der Auszug eines bei sehr niedriger Temperatur erhaltenen, von Jod befreiten Zersetzungsproductes mit wasserfreiem Aether hinterliess eine lockere, weisse, in Wasser lösliche Masse, die bei etwa 170° zu sintern begann und bei 185° vollständig geschmolzen war. Zugleich trat nicht unbedeutende Schwärzung ein. Ein mit Hilfe desselben Thermometers gemachter Vergleichsversuch mit gewöhnlicher Bernsteinsäure zeigte, dass diese bei 185—186° ganz plötzlich unter nur schwacher Bräunung schmolz. Die Masse scheint demnach ziemlich reines Hydrat zu sein. (Anhydrid: Schmelzpunkt 120°.)

Vier verschiedene Versuche ergaben folgende Kohlenoxydmengen:

Auf 18 Moleküle Silbersalz entstünden:

I. 1,02 Mol. CO (6,0737 gr Silbersalz gaben 23,37 cc reduc. Gas).

II. 1,19 Mol. CO (4,7606 gr Silbersalz gaben 21,19 cc reduc. Gas).

III. 1,02 Mol. CO (6,273 gr Silbersalz gaben 23,98 cc reduc. Gas).

IV. 1,00 Mol. CO (Absorpt.) (2,1187 gr Silbersalz gaben 7,959 cc reduc. Gas).

Zwei Kohlensäurebestimmungen lieferten als Resultate:

Auf 18 Mol. Silbersalz:

I. 10,116 Mol. CO_2 (aus 2,658 gr Silbersalz 0,198 gr CO_2).

II. 10,015 Mol. CO_2 (aus 3,2624 gr Silbersalz 0,2406 gr CO_2).

Titration der Säure.

Zur Neutralisation der aus 0,990 gr Silbersalz erhaltenen Säure waren nöthig 10,896 cc einer Natronlauge, von welcher 2,275 cc einem Cubikcm. Normalsäure entsprachen. Hiernach würden auf 1 Molekül Silbersalz 0,8029 Moleküle zweibasischer Säure oder auf 18 Mol. Silbersalz 14,45 Mol. Säure entstehen.

Aufstellung der Zersetzungsgleichung.

Die Kohlenoxydbestimmung zeigt, dass der Prozess nach zwei oder möglicherweise sogar nach drei Gleichungen verläuft.

Um 1 Mol. CO zu erhalten, werde:

I. Ein Mol. Anhydrid verbrannt:

$$6\,C_2H_4\begin{cases}COO-\\COO-\end{cases}=5\,C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O+3\,CO_2+CO+2\,H_2O,$$

werden:

II. Zwei Mol. Anhydrid verbrannt:

$$13\,C_2H_4\begin{cases}COO-\\COO-\end{cases}=11\,C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O+7\,CO_2+CO+4\,H_2O,$$

werden:

III. Drei Mol. Anhydrid verbrannt:

$$20\,C_2H_4\begin{cases}COO-\\COO-\end{cases}=17\,C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O+11\,CO_2+CO+6\,H_2O.$$

Nach den Versuchen würden 18 Moleküle Silbersalz liefern:

1 Mol. CO,

circa 10 Mol. CO_2

und circa $14^1/_2$ Mol. Säure.

Diese Zahlen stimmen nahezu mit der Annahme, dass bei der Einwirkung von Jod auf bernsteinsaures Silber die Zersetzung nach den Gleichungen II und III verläuft.

Auf 18 Mol. Silbersalz entsteht 1 Mol. CO, wenn fünfmal die Gleichung III neben zweimal Gleichung II statt hat:

$$\text{III. } 5\left\{ 20\,C_2H_4\begin{cases}COO-\\COO-\end{cases} = 17\,C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases} > O + 11\,CO_2 + CO + 6\,H_2O\right\}$$

$$\text{II. } 2\left\{ 13\,C_2H_4\begin{cases}COO-\\COO-\end{cases} = 11\,C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases} > O + 7\,CO_2 + CO + 4\,H_2O\right\}$$

$$126\,C_2H_4\begin{cases}COO-\\COO-\end{cases} = 107\,C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases} > O + 69\,CO_2 + 7\,CO + 38\,H_2O.$$

Auf 18 Säurereste würden nach dieser Gleichung erhalten werden:

1 Mol. CO

9,86 Mol. CO_2

15,3 Mol. Säure resp. Anhydrid.

Genau dieselben Mengen würden entstehen, wenn sechsmal die Gleichung III neben einmal Gleichung I verliefe.

Von Interesse war, vergleichsweise auch die Zersetzung des isobernsteinsauren Silbers durch Jod zu studiren. Es wurde zweimal versucht, die Säure nach der gewöhnlich angegebenen Methode mittelst Alphachlorpropionsäure*) zu erhalten; in beiden Fällen hatte ich eine sehr geringe Ausbeute von unreiner Säure, die gleichfalls gelb gefärbt war, wie die durch einen ähnlichen Prozess erhaltene Malonsäure. Die kleine Menge liess eine Reinigung nicht zu. Das daraus erhaltene unreine Silbersalz,

*) H. Müller. Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 108.

welches einen ungemein hohen Silbergehalt (68 % statt 65 % Ag) zeigte, lieferte mit Jod wie immer Kohlenoxyd und Säure.

Einwirkung von Jod auf äpfelsaures Silber.

Das Silbersalz ist amorph und zersetzt sich beim Erhitzen ohne heftige Reaction unter Bildung eines stark zum Husten reizenden Geruches und Sublimation einer festen Substanz.

Die Versuchssalze enthielten 61,4 und 62,07 % Ag (berechnet 62,068 % Ag).

Das Gemisch von Silbersalz, Jod und viel Sand zersetzte sich beim Erwärmen unter regelmässiger Gasentwickelung. Wird stark erhitzt, so sublimirt aus der gelben Masse eine an den Glaswänden in kleinen nadelförmigen Krystallen sich absetzende Substanz; mit Wasser ausgezogen, liefern diese Krystalle eine saure Flüssigkeit, deren Silbersalz bei der Analyse Folgendes ergab:

0,238 gr Silbersalz (etwas geschwärzt) gaben 0,1554 gr Ag = 65,29 % Ag.

Fumarsaures Silber enthielte 65,45 % Ag. Der ätherische und wässerige Auszug ist, wie bei den meisten Versuchen beobachtet wurde, auch hier mehr oder weniger gefärbt. Durch heisse verdünnte Salpetersäure oder Ammoniak wird aus dem gelben Rückstande kein Silber ausgezogen.

Aus einer bei niedriger Temperatur (110°) im Oelbad erhaltenen Reactionsmasse liess sich durch wasserfreien Aether ein dicker saurer Syrup extrahiren, aus dem sehr wenig einer weissen Masse auskrystallisirte (von ähnlichen Formen, wie Fumarsäure sich aus wässeriger Lösung ausscheidet). Das

Bleisalz erhielt ich als weissen Niederschlag, der beim Erhitzen mit Wasser zusammenballte, sein Volumen stark reducirte und eine feste spröde Masse bildete. Nach vollständiger Entfernung der Säure mittelst Wassers wurde durch verdünnte Salpetersäure sowie Ammoniak gleichfalls kein Silber aus dem so erhaltenen Rückstande gelöst. Beim Erhitzen des Syrups für sich ging die Zersetzung unter ähnlichen Erscheinungen wie bei Aepfelsäure vor sich; zugleich traten wenig gefärbte Dämpfe auf; Schwefelkohlenstoff wurde durch den Rückstand schwach gefärbt. Die Substanz scheint demnach Jod zu enthalten (Analogon von essigsaurem Jod?). Leider konnte nicht näher auf diese sowie manche anderen erst spät gemachten Beobachtungen eingegangen werden.

Kohlenoxydbestimmungen.

Auf 7 Mol. Silbersalz:

I. 1,16 Mol. CO . . . (2,5675 gr Silbersalz gaben 27,425 cc reduc. Gas).

II. 1,01 Mol. CO (Absorpt.) (1,1179 gr Silbersalz gaben 10,409 cc reduc. Gas).

Kohlensäurebestimmungen.

Auf 7 Mol. Silbersalz:

I. 4,96 Mol. CO_2; (1,383 gr Silbersalz gaben 0,1239 gr CO_2).

II. 4,94 Mol. CO_2; (1,686 gr Silbersalz gaben 0,1505 gr CO_2).

Titration der Säure (zugleich Kohlenoxydbestimmung II): Zur Neutralisation der Säure (gefärbt) aus 1,1179 gr Silbersalz waren nöthig 5,94 cc Ammoniak (6,1 cc der Ammoniaklösung = 3 cc Norm.-Säure) entsprechend 0,4545 Molekülen auf 1 Molekül Silbersalz entstehender zweibasischer Säure.

Auf 7 Mol. Silbersalz . . . 3,18 Mol. Säure.

Aufstellung der Gleichung.

Unter Bildung von 1 Mol. CO werden verbrannt:

I. 1 Mol. hypothetisches Anhydrid:

$$5\,CH_2\,.\,CH(OH)\begin{cases}COO-\\COO-\end{cases} = 4\,CH_2\,.\,CH(OH)\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O + 3\,CO_2 + CO + 2\,H_2O.$$

II. 2 Mol. hypothetisches Anhydrid:

$$11\,CH_2\,.\,CH(OH)\begin{cases}COO-\\COO-\end{cases} = 9\,CH_2\,.\,CH(OH)\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O + 7\,CO_2 + CO + 4\,H_2O.$$

Die Bedingung, dass 7 Mol. Silbersalz 1 Molekül Kohlenoxyd liefern, wird erfüllt bei der Annahme, dass viermal die Gleichung I neben zweimal der Gleichung II verläuft.

In diesem Falle würden 42 Moleküle Silbersalz liefern:

34 Mol. hypothet. Anhydrid,
26 » CO_2
6 » CO
16 » H_2O.

Auf 7 Moleküle Silbersalz entständen:

5,67 Mol. Anhydrid,
4,33 » CO_2
1 » CO
2,67 » H_2O.

Erhalten wurden auf 7 Moleküle Silbersalz:

3,18 Mol. Säure (gefärbt)
4,94 » CO_2 (II)
1 » CO.

Auch hier würde die durch Titration gefundene Menge zweibasischer Säure wieder mit der nach der Combinationsgleichung aus I und II zu erhaltenden stimmen (wie dies auch bei Malonsäure I. Theil der Abhandl. S. 30,31 der Fall war) bei der Annahme, das nach der Gleichung freiwerdende Wasser werde zur Synthese von Anhydrosäure verwendet. Nach

der Combinationsgleichung würden auf 34 Mol. hypoth. Anhydrid 16 Mol. Wasser entstehen. Die 16 Mol. Wasser könnten mit 32 Mol. Anhydrid 16 Mol. zweibasische (Anhydro-)Säure, die zwei übrigen Anhydridmoleküle beim Behandeln mit Wasser (wie dies ja zum Zweck der Titration mit der Reactionsmasse geschieht) 2 weitere Moleküle (gewöhnliche) zweibasische Säure bilden. In Summa wären zu finden auf 42 Mol. Silbersalz 18 Mol., auf 7 Mol. Silbersalz 3 Mol. zweibasischer Säure. Die Titration ergab 3,18 Moleküle.

Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Fumar- und Maleïnsäure.

Fumarsaures Silber ist amorph und zersetzt sich plötzlich beim Erhitzen, ähnlich dem oxalsauren Silber. Hierbei bildet sich ein weisses Sublimat.

Maleïnsaures Silber fällt gallertartig, wird aber nach kurzer Zeit krystallinisch; es verpufft gleichfalls beim Erhitzen.

Das angewandte maleïnsaure Silber enthielt 65,6 % Ag (theoret. 65,45 %), das fumarsaure Silber 65,0 % Ag (durch Verpuffung Verlust). Die Silbersalze dieser zwei Isomeren zersetzen sich, wie es scheint, vollständig auf gleiche Weise bei Einwirkung von Jod. Es tritt leicht plötzliche Reaction bei Zusatz von zu wenig Sand, bei ungleichförmiger Mischung oder durch unvorsichtiges Erwärmen ein. An den Wänden der Glasröhre setzen sich ähnliche nadelförmige Krystalle an, wie sie bei der Zersetzung des äpfelsauren Silbers durch Jod beobachtet wurden. Aus dem Rückstand der Einwirkung von Jod auf maleïnsaures Silber erhält man durch Sublimation eine der Maleïnsäure sehr ähnlich aussehende, leicht

in Wasser lösliche Substanz, allem Anschein nach deren Anhydrid. Die Analyse des Silbersalzes der aus fumarsaurem Silber durch Einwirkung von Jod erhaltenen Säure ergab

64 % Ag (durch Verpuffung etwas Verlust).

Fumarsaures Silber enthält 65,4 % Ag.

Wasserfreier Aether entzog einer bei 140° (Oelbad) durch Einwirkung von Jod auf fumarsaures Silber erhaltenen Masse, nachdem der Ueberschuss von Jod entfernt war, eine weisse, lockere, stark sauer reagirende Substanz, welche in allen Eigenschaften der Fumarsäure ähnlich war. Dieselbe schmolz weder bei 57° (Maleïnsäureanhydrid) noch bei 130° (Maleïnsäure). Bei 170° trat ohne Schmelzung schwache Bräunung ein. Aus Wasser schied sie sich als lockeres, weisses Pulver aus.

Mit Ammoniak liess sich viel Silber aus dem Rückstand der Reaction ausziehen. Auch nach dem Glühen desselben wurde durch Salpetersäure viel Silber gelöst. Es hatte sich also trotz Anwesenheit des Jods bei erwähnter Temperatur ein bedeutender Theil des Salzes der Einwirkung des ersteren entzogen.

Analyse des von Kali nicht absorbirten Gases aus fumarsaurem Silber.

	Volum bei 0° u. 1 m Druck.
Trockenes Gas	4,605
Nach Zusatz von Sauerstoff	13,829
Nach der Verpuffung mit Hilfe von Knallgas	12,003
Nach Absorption der Kohlensäure . . .	7,257
Volum der Kohlensäure	4,746

Kohlenoxydbestimmung.

Auf 5 Mol. Silbersalz.

Fumarsaures Silber . . . 1,02 Mol. CO (Absorpt.)

(2,452 gr Salz gaben 33,951 cc reduc. Gas).

Weitere Versuche mit fumar- und maleïnsaurem Silber gaben annähernd dasselbe Resultat. Bei der angeführten Kohlenoxydbestimmung war der Prozess sehr regelmässig verlaufen. Der Rückstand hatte zwar nicht überall die schön gelbe Farbe des Jodsilbers, sondern war stellenweise bräunlich; es war sehr stark erhitzt worden und scheint diese Färbung bedingt durch schwache Zersetzung der Säure. Der ammoniakalische Auszug gab mit Salzsäure keinen Niederschlag.

Kohlensäurebestimmung.

Auf 5 Mol. fumarsaures Silber . . . 3,04 Mol. CO_2
(1,2495 gr Salz gaben 0,1016 gr CO_2).

Titration der Säure.

I. Angewandt 1,11 gr fumarsaures Silber.

Verbraucht 12,6 cc einer Natronlauge von der 2,275 cc 1 cc Norm.-Säure neutralisiren. Auf 1 Mol. Silbersalz entstehen demnach 0,82 Mol. Säure. Auf 5 Mol. Salz . . . . 4,1 Mol. Säure.

II. Angewandt 0,8228 gr maleïnsaures Silber.

Verbraucht 9,16 cc Natron (Mittel aus 3 Titrationen).

Auf 1 Mol. Silbersalz entstehen demnach 0,806 Mol. Säure.

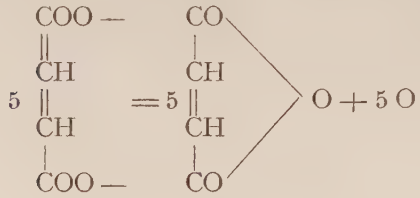
Aus 5 Mol. Silbersalz . . . 4,03 Mol. Säure.

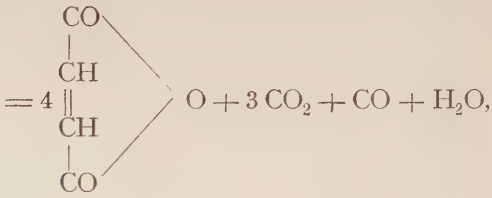
Aufstellung der Gleichung.

Die Resultate gestatten hier eine einfache Formel für die Zersetzungsweise aufzustellen. Es möge daher an dieser Stelle der Seite 10 durch Worte erläuterte Vorgang auch in Gleichungen klar gemacht werden:

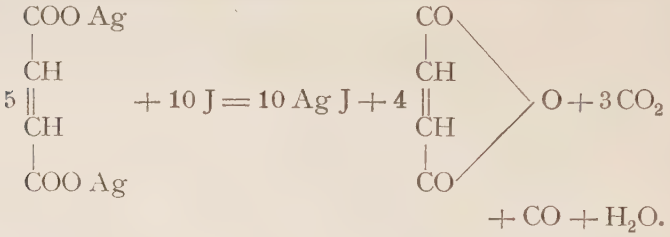
Ein Molekül Anhydrid braucht zur vollständigen Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser 6 Atome Sauerstoff, zur Bildung von einem Molekül Kohlen-

oxyd neben den andern Producten aber nur 5 Atome Sauerstoff, geliefert von 5 Säureresten:





so dass der ganze Prozess verliefe nach der Gleichung:



Bei der Annahme des Parallelismus mit der elektrolytischen Zersetzung wäre dieselbe in folgender Weise zu formuliren:

$$\text{I.}\quad C_2H_2\begin{cases}COO-\\COO-\end{cases} = C_2H_2\begin{cases}CO\\CO\end{cases}> O + O$$

$$= C_2H_2 + 2\,CO_2$$

$$\text{II.}\quad 4\,C_2H_2\begin{cases}COO-\\COO-\end{cases} = 4\,C_2H_2\begin{cases}CO\\CO\end{cases}> O + 4\,O$$

$$\text{III.}\quad C_2H_2 + 4\,O = CO_2 + CO + H_2O.$$

$$5\,C_2H_2\begin{cases}COO-\\COO-\end{cases} = 4\,C_2H_2\begin{cases}CO\\CO\end{cases}> O + 3CO_2 + CO + H_2O.$$

In der That werden erhalten auf 5 Moleküle Silbersalz:

4,03 Mol. Säure (II)
3,04 » CO_2
1 » CO.

Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Weinsäuren.

Zur Constatirung der Art und Weise, wie sich die Silbersalze der Rechts- und Linksweinsäure sowie der Traubensäure mit Jod zersetzen, konnte trotz vieler Thatsachen, welche durch Versuche festgestellt worden sind, keine Gleichung aufgestellt, sowie kein bestimmtes Urtheil gegeben werden, ob die interessante Erscheinung, welche die Verschiedenheit der Rechts- und Linksweinsäure bedingt, nur eine physikalische ist, oder in chemischen Gesetzen zu suchen sei. Es geschieht indessen in Folgendem dennoch der verschiedenen von mir erhaltenen Resultate Erwähnung, weil ich nicht weiss, ob sich mir Zeit und Gelegenheit bieten wird, die Sache eingehender zu studiren.

Gewisse Beobachtungen lassen schliessen, dass in der That traubensaures und linksweinsaures Silber sich bei Einwirkung von Jod ganz anders zersetzen, als rechtsweinsaures Silber. Bei letzterem tritt nur sehr wenig von Kali unabsorbirbares Gas auf; aber auch das rechtsweinsaure Silber aus Traubensäure und das mittelst Seignettesalzes dargestellte scheinen verschiedene Mengen Kohlenoxyd zu liefern.

Traubensaures und linksweinsaures Silber erzeugen allem Anschein nach bei Einwirkung von Jod neben Kohlenoxyd noch ein anderes Gas; bei beiden

entstand im Vergleich zu rechtsweinsaurem Silber sehr viel und ging verschiedene Male beim Einschmelzen zum Zweck der eudiometrischen Gasanalyse durch Verpuffung verloren. Denkbar, aber nicht wahrscheinlich ist, dass beigemengte Luft, die sich jedoch in sehr grossen Mengen angesammelt haben müsste, die Ursache erwähnter Erscheinung gewesen ist.

Rechtsweinsaures und traubensaures Silber bilden beim Fällen einen dicken Brei, welcher meistens nach einigen Minuten krystallinische Form annimmt. Gewöhnlich enthält die krystallinische Modification 1 Mol. Wasser; jedoch zeigte einmal krystallinisches traubensaures Silber, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, denselben Gehalt an Silber wie wasserfreies Salz.

Einmal auch blieb traubensaures Silber amorph; ebenso verhielten sich rechts- und linksweinsaures Silber, welche aus diesem traubensauren Silber erhalten worden waren. Diese amorphen Salze enthielten kein Wasser.

Die Zersetzung der Salze beim Erhitzen für sich geht ohne Heftigkeit vor sich. Rechtsweinsaures Silber aus Seignettesalz war immer krystallinisch. Dasselbe wird beim Erwärmen unter starkem Aufblähen und Entwickelung eines scharfen Geruches zersetzt; zugleich entsteht ein weisses, sauer reagirendes Sublimat.

Alle drei Silbersalze liefern bei Einwirkung von Jod einen gelbgefärbten sauren Syrup (Auszug mit wasserfreiem Aether), welcher eine feinkrystallinische Masse absondert und in kürzerer oder längerer Zeit vollständig erstarrt. Eine feste körnige Masse erhält man direct, wenn man den Rückstand der Einwirkung von Jod auf rechtsweinsaures Silber erst nach einigen Tagen mit wasserfreiem Aether auszieht.

Der Syrup selbst sowohl, wie auch die daraus

erhaltene feste, rein weisse Säure ist in allen Fällen optisch unwirksam. Auch nach längerem Kochen der Säure aus rechtsweinsaurem Silber konnte keine Drehung der Polarisationsebene des Lichtes beobachtet werden.

Ob die aus den drei Silbersalzen erhaltenen Säuren sich in chemischer Hinsicht unterscheiden, war nicht festzustellen; sehr wahrscheinlich sind sie identisch. Durch Darstellung des Bleisalzes und Regeneration der Säure mittelst Schwefelwasserstoffs war der ursprüngliche Syrup vollständig in eine feste, krystallisirbare (um Centren gruppirte Massen), leicht in Wasser lösliche Säure verwandelt worden (bei Linksweinsäure beobachtet). Der Geschmack ist nicht zu unterscheiden von dem der gewöhnlichen Weinsäure. Ebenso tritt beim Erhitzen derselbe Geruch auf wie bei dieser. Das saure Kaliumsalz ist löslich in Wasser. Allem Anschein nach hat man es mit inactiver Weinsäure zu thun.

Auch wässerige Auszüge hinterlassen beim Eindampfen einen beim Erkalten nach einigen Secunden ein Krystallpulver abscheidenden, gelben, dicken Syrup.

Hierbei tritt, bedingt durch die Gelbfärbung, oft eine ähnliche Erscheinung auf, wie sie die Ausscheidung von Jodblei aus essigsaurer Lösung bietet (Eindruck metallisch glänzender Goldflimmer). Bei circa 210° Oelbadtemperatur beginnt die aus traubensaurem Silber erhaltene feste Säure Kohlensäure zu entwickeln. Bei gewöhnlicher Weinsäure trat die Zersetzung etwa bei 190° ein.

Es ist daher bei der Reaction von Jod auf die weinsauren Silbersalze, ähnlich wie beim malonsauren Silber, möglichst niedrige Temperatur einzuhalten. (Vgl. I. Theil der Abhandl. S. 23.)

Analyse der Silbersalze der erhaltenen Säuren (ungefärbt).

Aus traubensaurem Silber.

9,319 gr Silbersalz gaben 0,1815 gr Ag = 56,89 % Ag.
($C_4 H_4 Ag_2 O_6 + H_2 O$ enthält 56,54 % Ag.)

Aus linksweinsaurem Silber.

0,2235 gr Silbersalz gaben 0,131 gr Ag = 58,6 % Ag.
($C_4 H_4 Ag_2 O_6$ enthält 59,3 % Ag.)

Aus rechtsweinsaurem Silber.

0,7206 gr Silbersalz gaben 0,4283 gr Ag = 59,43 % Ag.

Rechtsweinsaures Silber und Jod.

Kohlenoxydbestimmung.

3,9519 gr krystallinisches wasserhaltiges rechtsweinsaures Silber (= 3,7657 gr wasserfreies Salz) gaben, durch Absorptionsmethode bestimmt, 7,185 cc CO. Auf 32 Mol. Silbersalz würden demnach erhalten 0,9929, auf 33 Mol. Salz 1,024 Mol. CO. Der Rückstand in der Röhre war schön gelb und alles Silber in Jodsilber übergeführt. Nach der Titration entstünden auf 32 Mol. Salz nur etwa 9,7 Mol. Säure (etwas Verlust). Die wässerige Lösung war längere Zeit gekocht worden zur Ueberführung von Anhydrosäure in gewöhnliche Säure; dennoch war die gelbe Farbe geblieben.

Nach der Kohlenoxydbestimmung würden 6 bis 7 Mol. Anhydrid verbrannt werden:

$$29\,[CH(OH)]_2 \begin{cases} COO- \\ COO- \end{cases} = 23\,[CH(OH)]_2 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} > O + 23\,CO_2 + CO + 12\,H_2O.$$

$$34\,[CH(OH)]_2 \begin{cases} COO- \\ COO- \end{cases} = 27\,[CH(OH)]_2 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} > O + 27\,CO_2 + CO + 14\,H_2O.$$

Bei der Annahme, dass 32 Mol. Salz 1 Mol. CO lieferten, entstünden 25,4 Mol. Anhydrid neben 13,2 Mol. Wasser oder 12,7 Mol. Diweinsäure.

Ein bei 90 bis 100° getrocknetes Silbersalz lieferte auf 12 Mol. Salz etwa 1 Mol. CO.

Traubensaures Silber.

1,032 gr Salz (wasserfrei) gaben 20 cc von Kali nicht absorbirbares Gas (gewöhnliche Temperatur und Druck), wovon etwa die Hälfte von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbirt wurde.

Die Kohlensäurebestimmung ist schwierig auszuführen, weil die bei der Einwirkung von Jod auf das Silbersalz sich bildende Säure schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur selbst in Kohlensäure und andere Producte zersetzt wird. Von sechs ausgeführten Bestimmungen scheint die Zahl 0,653 als Ausdruck für die Anzahl »Moleküle Kohlensäure«, welche auf 1 Mol. Silbersalz entstehen, der Wahrheit am nächsten zu kommen.

Linksweinsaures Silber.

0,894 gr Silbersalz (wasserfrei) gaben 17 cc Gas (gewöhnliche Temperatur und Druck).